

542398

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/064478 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000091

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Januar 2004 (15.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 01 984.7 15. Januar 2003 (15.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH**  
[DE/DE]; Glienicker Str. 100, 14109 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

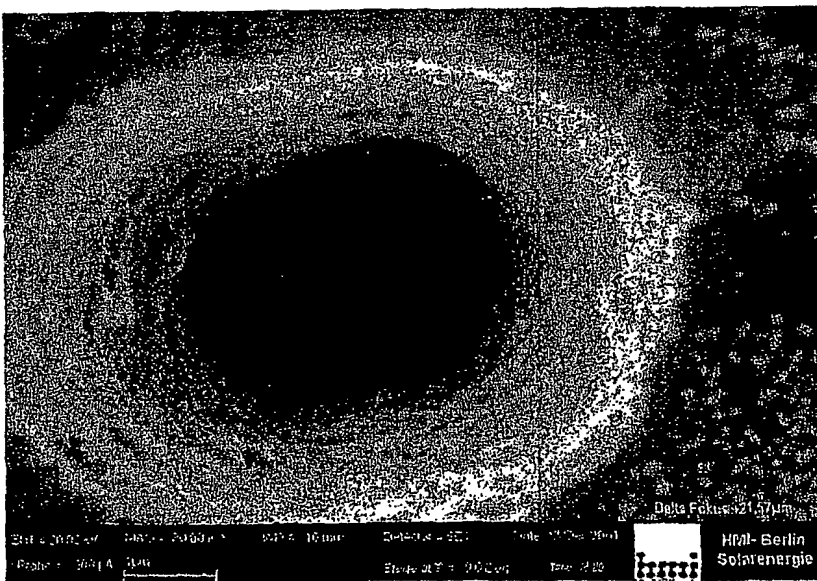
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FINK, Dietmar**  
[DE/DE]; Königsweg 314 b, 14109 Berlin (DE). **KÜP-**  
**PERS, Udo** [DE/DE]; Hauptmann-Böse-Weg 9, 28213  
Bremen (DE). **ROJAS-CHAPANA, Jose** [DE/DE];  
Saemischstr. 2, 53113 Bonn (DE). **TRIBUTSCH, Hel-**  
**mut** [DE/DE]; Alsenstr. 24, 14109 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLEXIBLE, BREATHABLE POLYMER FILM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: FLEXIBLE, ATMUNGSAKTIVE POLYMERFOLIE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(57) Abstract: Functional membranes with various functions are known from nature, which, as a result of the overall structural and material arrangement thereof permit gas exchange and purification processes. Conventional technical membranes and films do not have either the functionality or the flexibility. The invention relates to an economical, flexible, breathable polymer film, modified in the region of the pores opening out in a funnel shape at the surface thereof, with a nanoscale particle system and which is particularly suitable for packaging purposes. The modification comprises at least one composite layer construction made from a binding agent film of chemically inert inorganic nanoparticles and a coating film of hydrophilic non-toxic metal oxide particles which are photocatalytically active to short-wave light radiation,

which have an anti-bacterial and self-cleaning effect. The efficacy thereof is dependent on the selection of opening angle of the funnel-shaped opening of the pores. Various layer adjuncts are possible for increasing the functionality. Production occurs with a polymer film provided on both sides with funnel-shaped capillary pores by means of high-energetic ion radiation and single- or double-sided etching, by means of an economical surface treatment carried out at ambient conditions in a sol-gel system with colloidal nanoparticle dispersions, in particular based on ceramics.

(57) Zusammenfassung: Aus der Natur sind funktionelle Membranen mit unterschiedlichen Funktionen bekannt, die durch ihre gesamten strukturellen und materiellen Aufbau Gasaustausch- und Reinigungsprozesse ermöglichen. Bekannten technischen Membranen und Folien mangelt es jedoch entweder an der Funktionalität oder an der Flexibilität. Die Erfindung stellt eine preiswerte, flexible, atmungsaktive Polymerfolie zur Verfügung, die im Bereich ihrer sich im Oberflächenbereich trichterförmig erweiterten Poren mit einem nanoskaligen Partikel-System modifiziert ist und sich insbesondere für Verpackungszwecke eignet. Die Modifizierung besteht zumindest aus einem Verbundschichtenaufbau aus einem Bindemittelfilm

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/064478 A2



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

aus chemisch inerten, anorganischen Nanopartikeln und einem Auskleidungsfilm aus unter kurzweilliger Licht-Bestrahlung photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikeln, die antibakteriell und selbstreinigend wirksam sind. Dabei ist deren Wirksamkeit durch die Wahl des Öffnungswinkels der trichterförmigen Erweiterungen der Poren einstellbar. Verschiedene Schichtzusätze zur Funktionserweiterung sind möglich. Die Herstellung erfolgt an der beispielsweise durch hochenergetische Ionenbestrahlung und ein- oder beidseitige Ätzung mit trichterförmigen Kapillarporen versehenen Polymerfolie durch eine bei Umgebungsbedingungen durchführbare, kostengünstige Oberflächenbehandlung in einem Sol-Gel-System mit kolloidalen Nanopartikel-Dispersionen, insbesondere auf Keramikbasis.

## **Flexible, atmungsaktive Polymerfolie und Verfahren zu deren Herstellung.**

### **Beschreibung**

5

Die Erfindung bezieht sich auf eine flexible, atmungsaktive Polymerfolie mit einer räumlich geordneten Struktur aus von den Gasaustausch durch die Polymerfolie ermöglichenden kapillaren Poren und auf ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerfolien.

10

Bei einer derartigen Polymerfolie handelt es sich um eine funktionelle, poröse Membran. Für alles werdende Leben hat die Natur eine Vielzahl von solchen funktionellen Membranen entwickelt. Hierzu zählen auch die organisch / anorganischen Verbundsysteme von Eierschalen. Ihre Struktur ist so aufgebaut, dass sie die lebensnotwendigen Gasaustauschprozesse ( $\text{CO}_2/\text{O}_2$ -Austausch) und Gefahrenabwehr für das werdende Leben (Mikroorganismen), durch den gesamten strukturellen Aufbau der Eierschale gewährleistet. Diese effiziente biologische Eigenschaft wird als Vorbild genommen für die technische Entwicklung einer funktionellen Membran, wie sie anschließend beschrieben wird. Ausgehend von der bioanalogen Bewertung der Ultrastruktur einer Straußeneierschale als bionisches Modellsystem und ihrer Eignung für die Auswahl oberflächenaktiver Agenzien, soll eine Polymerfolie entwickelt werden, die im großen Gegensatz zu der Eierschale jedoch flexibel ist, Dadurch ergibt sich ein bedeutend größeres Anwendungsgebiet und eine bedeutend geringere Zerstörungsgefahr. Dabei zeichnet sich ein Straußenei durch eine hohe Stabilität aufgrund optimierter Verbundschichten unter Beteiligung von Mikropartikeln des Typs  $\text{CaCO}_3$  und räumlich geordneten Strukturen aus. Es zeigt die Fähigkeit, als atmende Membran geschickt Gasaustauschprozesse steuern zu können und hat eine Wirkung als antibakterieller Schutz gegen das Eindringen von Mikroorganismen (Antifouling-Eigenschaften). Darüber hinaus weist das Straußenei hohe Reflexionseigenschaften auf.

30

Ein anwendungsorientierter Ausblick für derartige atmungsaktive bionische Membranen führt in erster Linie zu Verpackungen aller Art. Höhere Anforderungen an Komfort, Logistik und Umweltschutz erfordern qualitativ hochwertige Verpackungen. Es genügt nicht mehr, dass Verpackungen das Produkt nur schützen und transportfähig machen. Sie müssen darüber hinaus umweltfreundlich produzierbar, sinnvoll wiederverwertbar und am Ende ihres Produktlebens sicher zu entsorgen sein. Das Material, das alle diese ökologischen und ökonomischen Ansprüche erfüllt, soll außerdem besonders leicht, stabil, bruchfest, transparent und zudem geschmacksneutral sein. Kaum ein Verpackungsmaterial kann jedoch gegenwärtig alle diese genannten Kriterien und noch mehr auf sich vereinen. Verpackungen der Zukunft können Maßstäbe setzen, wenn nicht das „Produkt“ Verpackung sondern das „System“ Verpackung einschließlich seiner umweltökonomischen Randbedingungen als Ganzes optimiert wird. Das gilt für verpackte Lebensmittel und Pflanzen, die leicht verderblich und kurzlebig sind, als größter Anwendungsbereich ebenso wie für „Verpackungen“ von Nutzgütern des täglichen Bedarfs, Investitionsgütern oder andere mehr. Als weitere Anwendungsfelder für derartige atmungsaktive bionische Membranen sind beispielsweise zu nennen : Verpackungen im Medizin- und Pharmabereich, bioverträgliche, antibakterielle und atmungsaktive Implantate, atmungsaktive Folien zur „Verkleidung“ im Bau- und Designbereich, flexible Hüllen, sensorintegrierte Folien zur Kontrolle des Gastransportes, aktive Membranen mit Selbstdiagnosesystem, intelligente Verkapselungen auf molekularer oder nanoskaliger Größe als Depot für Wirkstoffe, flexible Elemente bzw. Hüllen für Anwendungen in der Fahrzeug- und Verkehrstechnik, aktive Hüllen (Zellhüllen) als funktionale Teile neuer Robotergenerationen, aktive Hüllen (Membranen) im Bereich der Umwelttechnik, aktive Hüllen in der Filtertechnik, Gefahrenschutz, Mundfilter und die Textil- und Bekleidungstechnik.

30

Wichtig für den zu konzeptionierenden neuen Materialtyp ist neben seiner Atmungsaktivität seine Funktionalität bezüglich der antibakteriellen Wirkung

(Sterilisierung) und der Selbstreinigung. Ein relativ neuer, bekannter Prozess zur Vereinigung dieser beiden Funktionen ist die „Photokatalyse“. Hierbei wird ein lichtenregbares Material, in der Regel ein Halbleiter, von langwelliger UV-Strahlung belichtet. Dadurch werden reaktionsfähige OH-Radikale erzeugt, die Mikroorganismen vernichten und Schmutz oder Zersetzungsgase oder -flüssigkeiten neutralisieren können. Die Photoaktivität wird auch als Verursacher von hydrophilen Eigenschaften angesehen. Anhand von Oberflächenspannungsmessungen an kleinen Flüssigkeitstropfen, konnte nachgewiesen werden, dass UV-Licht den Kontaktwinkel verringert. Dies bestätigt eine photokatalytische Zersetzung organischer Substanzen auf der beschichteten Folien-Oberfläche. Die Vorteile dieses Prozesses sind darin zu sehen, dass der Katalysator wiederverwendet werden kann und dass die erforderliche UV-Strahlung für die chemische Reaktion sowohl künstlichem Licht als auch Sonnenlicht entnommen werden kann. Bei einer Modifikation des photokatalytisch wirksamen Materials (dotiertes oder mikroheterogenes Material) zu einer langwelligeren Empfindlichkeit hin kann Blaulicht zur Bestrahlung eingesetzt werden. Insgesamt ist eine kurzwellige Licht-Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 600 nm zur Hervorrufung des beschriebenen photokatalytischen Effekts geeignet.

20

Aus dem Stand der Technik ist es allgemein bekannt, Membranen mit Inhibitoren, Antibiotika oder Salzen zu imprägnieren, beispielsweise atmungsaktive Folie zur Verlängerung der Frischhaltung von Lebensmitteln oder bakterienabweisende Verpackung für Nahrungsmittel. Bei diesen Membranen kann aber gleichzeitig ein kontrollierte Gasaustausch nicht gewährleistet werden. Aus der **US 6.114 024** sind monolithische, atmungsaktive Polymerfilme als feste, homogene Fluidbarrieren bekannt, die jedoch einen Gastransport durch Adsorption, Absorption, Diffusion oder Desorption zulassen. Die verwendeten Polymere sind hochgradig hygroskopisch, wodurch sie zur Wasserabsorption neigen. In gesättigtem Zustand erlauben sie gegenüber Sauerstoff und anderen Gasen bevorzugt einen Wasserdampfdurchtritt in eine ungesättigte Umgebung. Aus der **US 6.187.696 B1** ist ein Schichtenverbund

30

mit einem faserartigen Substrat bekannt, auf das ein Film auflaminiert ist, der dampfdurchlässig, aber flüssigkeitssperrend ist. Dabei ist aber der Schichtenverbund jedoch bevorzugt frei von Mikroporen. Aus der **US 6.228.480 B1** ist zur feuchtigkeitsregulierenden Verpackung von Lebensmitteln eine mit einem

5 photokatalytischen Material beschichtete flexible Struktur bekannt, bei der zwischen dem Substrat und der photokatalytischen Schicht zur Haftverbesserung und zum Schutz von Substrat und katalytischer Aktivität des photokatalytischen Materials eine Harzschicht angeordnet ist. Insbesondere ist aus dieser US-PS bekannt, dass Titandioxid als n-leitendes Halbleitermaterial

10 ein gutes photokatalytisches Material mit desinfizierenden und antimikrobiologischen Eigenschaften ist, das unter UV-Bestrahlung verschiedene chemische Reaktionen aktivieren kann, insbesondere Ethylengas als Faulgas von Lebensmitteln zersetzen kann. Weiterhin ist bekannt, dass eine hohe katalytische Aktivität erreicht wird, wenn das Titanoxid in Pulverform oder als

15 Suspension in einer Lösung beteiligt wird. Dabei kann die Aktivität noch gesteigert werden, wenn das Substrat auf seiner Oberfläche eine poröse Struktur aufweist, um die Kontaktflächen des Substrates mit dem Reaktanten zu erhöhen. Eine Durchdringung des flexiblen Substrats mit einem photokatalytisch wirksamen Material zur Erhöhung der katalytischen Aktivität

20 ist der US-Patentschrift jedoch nicht zu entnehmen.

Damit jedoch beschäftigt sich die **Veröffentlichung** von J.C. Hulteen und C.R.Martin :“Template Synthesis of Nanoparticles in Nanoporous Membranes“ (aus dem Buch von J.H. Feudler et al. :“Nanoparticles and Nanostructured

25 Films“, Kapitel 10, pp. 235-262, 1998), der die Kapitel 10.3.4. „Sol-Gel-Deposition“ (p. 242) 10.8.2 „Photocatalysis“ (pp. 258/259) zu entnehmen sind. Darin ist ebenfalls die Verwendung von Titandioxid unter Ausnutzung seiner photokatalytischen sterilisierenden Wirkungen offenbart, was allerdings hinlänglich allgemein bekannt ist. Desweiteren wird das Titandioxid in eine

30 poröse Struktur („template“) eingebettet. Bei dem bekannten Template handelt es sich jedoch um starre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikmembranen, in deren Poren das Titandioxid eingebettet wird. Derartige Keramikmembranen sind hoch-

zerbrechlich und damit nicht als Verpackungsmaterial geeignet. Das Titandioxid wird über das Sol-Gel-Verfahren in die Poren eingefüllt und anschließend bei hohen Temperaturen gebrannt und in Keramik umgewandelt. Durch das vollständige Ausfüllen der Poren entstehen nach dem Brennen  
5 kleine massive Stäbchen aus Hartkeramik ("fibrilles"; typisch einige 10 µm lang, ca. 1 µm Durchmesser). Anschließend wird die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membran aufgelöst und auf die Keramikstäbchen auf einem Epoxidharz festgeklebt. Damit hat die bekannte Anordnung als einzige Funktion die der photokatalytischen Aktivität. Der Unterschied zum massiven Titandioxid ist in der wesentlich größeren  
10 Oberfläche der vielen Keramikstäbchen zu sehen, was eine Anhebung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Ein kontrollierter Gasaustausch in einem folienartigen Aufbau ist mit dieser bekannten Anordnung jedoch nicht zu gewährleisten.

15 Die **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung ist daher ausgehend von der zuletzt genannten Veröffentlichung als nächstliegendem Stand der Technik und dem Vorbild des Straußeneis aus der Natur darin zu sehen, ein die Photokatalyse optimal umsetzendes poröses Material und ein auf dem Sol-Gel-Verfahren basierendes Verfahren zur Herstellung anzugeben, bei dem die Kontrolle und  
20 Neutralisierung von Mikroorganismen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung des Gasaustausches sicher gewährleistet ist. Darüber hinaus soll die Polymerfolie wasserdicht sein und eine vielfältige Anwendbarkeit bei einer gleichzeitig kostengünstigen Herstellbarkeit bezüglich der verwendeten Materialien und Verfahrensschritte erreicht werden.

25

Die erfindungsgemäße **Lösung** für diese Aufgabe sieht folgenden Aufbau vor : flexible, atmungsaktive Polymerfolie mit einer räumlich geordneten Struktur aus von den Gasaustausch durch die Polymerfolie ermöglichenden kapillaren Poren wählbaren Kapillardurchmessers mit trichterförmigen Erweiterungen in  
30 zumindest einer Oberfläche der Polymerfolie und mit einem zumindest im Bereich der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren aufgetragenen Verbundschichtenaufbau aus zumindest einem transparenten, die Polymerfolie

schützenden Bindemittelfilm aus chemisch inerten, anorganischen Nanopartikeln und zumindest einem auf dem Bindemittelfilm haftenden Auskleidungsfilm aus unter kurzwelliger Licht-Bestrahlung photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikeln, die antibakteriell und selbstreinigend wirksam sind, wobei deren Wirksamkeit durch die Wahl des Öffnungswinkels der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren einstellbar ist. Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Polymerfolie sind den Unteransprüchen zu entnehmen. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung einer derartigen Polymerfolie und Ausführungsformen davon sind den entsprechenden Verfahrensansprüchen zu entnehmen. Alle Ansprüche werden in ihrem Inhalt im Zusammenhang mit der Erfindung im folgenden allgemeinen und speziellen Beschreibungsteil näher erläutert.

Mit der vorliegenden Erfindung gelingt es, ausgehend von der bioanalogen Bewertung der Ultrastruktur der Straußeneierschale und ihrer Eignung für die Auswahl oberflächenaktiver Agenzien, eine flexible Polymerfolie in der Funktion einer funktionskeramischen porösen Membran unter Modifizierung durch ein nanoskaliges Partikelsystem zur Verfügung zu stellen. Es wird eine technisch anwendbare Verpackungsfolie mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften hergestellt, die Atmungsaktivität erlaubt und das potentielle, atmende Packgut gegen Bakterienbefall und somit gegen vorzeitige Alterung und frühen Verderb schützt. Verpackte „lebende“, Nahrung, wie z. B. Obst, können durch die erfindungsgemäße bionische Membran-Verpackung länger frisch gehalten und vor dem Austrocknen bzw. vor Aromaverlust geschützt werden. Die modifizierte Polymerfolie selbst ist unproblematisch wiederverwertbar bzw. entsorgbar. Dazu werden erfindungsgemäß poröse Polymerfolien, deren trichterförmig erweiterte Poren mit einem Durchmesser von nur wenigen Mikrometer zuvor beispielsweise durch hochenergetische Schwerionenbestrahlung von großen Folienrollen und anschließendes Ätzen (einseitiges Ätzen zur Erreichung von trichterförmigen Erweiterungen in nur einer Oberfläche – Einfachkonus -, beidseitiges Ätzen zur Erreichung von trichterförmigen Erweiterungen in beiden Oberflächen – Doppelkonus -) her-

gestellt wurden, einer nanotechnologisch durchgeführten funktionellen Gestaltung der speziell trichterförmig auslaufenden Poren in Form einer besonderen Auskleidung unterzogen. Im Gegensatz zum Straußenei erfolgt die Auskleidung jedoch nicht in einer großflächigen, harten Form, sondern in Form  
5 kleinster Partikel im Nanometerbereich (5 nm-100 nm) sowohl innerhalb als auch außerhalb des Porenvolumens in weitgehend homogener Verteilung, die die Flexibilität der Polymerfolie nicht beeinträchtigen. Dabei hat sich ein Verbundschichtaufbau, in dem auf eine Bindemittelschicht zur Haftverbesserung und zum Schutz des Substratfolie eine Auskleidungsschicht mit den  
10 geforderten Eigenschaften aufgebracht ist, als besonders günstig herausgestellt. Eine ausreichende Homogenität der Poren und eine chemische Beständigkeit des Endproduktes sind zwei von mehreren Qualitätseigenschaften. Somit kann mit der Erfindung in Form einer sterilisierenden und atmungsaktiven Folie eine bionische Verpackung als umweltfreundliche und  
15 kostengünstige Verpackungsalternative zur Verfügung gestellt werden. Die erfindungsgemäße Polymerfolie stellt dabei eine künstliche Eierschalenmembran mit einer funktionellen Nanopartikel-Auskleidung in bioanaloger Struktur dar und zeigt das strukturelle Erscheinungsbild eines photokatalytischen, atmungsaktiven, glatten und gleichmäßig glänzenden Verpackungs-  
20 prototypen in nahezu beliebiger Anwendungsform.

Ein Kriterium für die Realisierung der geforderten Qualitätseigenschaften sind die Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen Substrat, Bindemittel- und Auskleidungsfilm bzw. -nanopartikel. Kenntnisse der Grenzflächen-  
25 phänomene und inneren Struktur der Straußeneierschale erlauben eine gezielte Auswahl der Komponenten mit dem Ziel einer Optimierung des zu entwickelnden bionischen Prototyps (Porenmembran in Folienform) in Abhängigkeit von der Partikelgröße und den spezifischen Oberflächen-Eigenschaften der porösen Membran. In Analogie zur Eierschale gewährleisten bei der erfindungsgemäßen Polymerfolie somit wohldefiniert hergestellte Poren mit einer  
30 antibakteriellen und selbstreinigenden Auskleidung, die im Folgenden auch mit „funktioneller Auskleidung“ bezeichnet wird, den effektiven Gasaustausch

- durch die poröse Folie hindurch als Atmungsfunktion bei gleichzeitiger antibakterieller Wirkung der anorganischen Oberfläche. Dadurch kann beispielsweise die Lebensdauer von mit der erfindungsgemäßen Folie verpackten Lebensmitteln ohne Zusatzstoffe deutlich verlängert werden. Im
- 5 großen Unterschied zur Eierschale ist die erfindungsgemäße Polymerfolie mit Membranfunktion jedoch flexibel und damit robust und vielseitig anwendbar. Die funktionelle Auskleidung wird mit einem photokatalytisch wirksamen Material herbeigeführt, hierbei handelt es sich um ein unter kurzwelliger Licht-
- 10 Bestrahlung, in der Regel UV-Licht-Bestrahlung, photokatalytisch aktives, hydrophiles, untoxisches Metalloxid in Form von Nanopartikeln. In der Regel erfüllen diese Kriterien keramische Werkstoffe, beispielsweise Zinkoxid oder auch dreiwertiges Eisenoxid. Am bekanntesten ist hier Titandioxid, das in der Lebensmittelindustrie als untoxisch zugelassen ist. Die Photoaktivität wird als
- 15 Ursache der erforderlichen hydrophilen Eigenschaften angenommen. Die Photoaktivität ist ein Halbleitereffekt, der bezogen auf Titandioxid an Anatas-Kristalliten auftritt, aber auch Rutil und andere Kristallitformen sowie Mischformen davon zeigen Photoaktivität. Der Bandabstand der Anatas-Modifikation von  $E_g = 3,2 \text{ eV}$  und das hohe Oxidationspotenzial des Valenzbandes von ca.  $VVB = 3,1 \text{ eV (pH0)}$  ermöglicht es, nahezu jedes
- 20 organische Molekül unter UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $< 390 \text{ nm}$ ) zu oxidieren. Titandioxid ist chemisch außerordentlich beständig und nur in sehr starken Säuren löslich. In Basen hingegen ist es lösungsstabil. Katalysatoren und Trägermaterialien aus Titandioxid setzen so in ihren speziellen Anwendungen keine störenden Ionen frei. Sie eignen sich optimal als Trägersubstanzen in
- 25 herkömmlichen pH-Bereichen, besonders jedoch für den Einsatz in stark alkalischen Medien (vergleiche **Veröffentlichung** „Leicht zu reinigende und selbstreinigende glatte Oberflächen“ von A. Biedermann, abrufbar im Internet unter <http://home.t-online.de/home/titam/rein.htm> , Stand 09.12.2002)
- 30 Ein kurzer Ausblick auf die wirtschaftlichen Perspektiven der erfindungsgemäßen Polymerfolie soll deren Bedeutung unterstreichen. Im Jahr 2000 wurden in Deutschland ca. 1,8 Millionen Tonnen Verpackungsfolien aus

Kunststoff hergestellt. Vergleichbare Produkte aus biologisch abbaubaren Werkstoffen liegen nach Schätzungen von Experten in ganz Europa gerade einmal bei 10.000 Tonnen. Hohe technische Anforderungen sind für diese technischen Verpackungen, je nach spezifischer Anwendung, zu erfüllen. Sie  
5 müssen unter anderem reißfest, flexibel, geruchsdicht sein, sie dürfen keine irgendwie gearteten Verbindungen zum Packgut – in der Mehrzahl sind das Lebensmittel – eingehen und nicht zuletzt besitzt die Verlängerung der Lebensdauer eines verpackten Lebensmittels durch spezifische Eigenschaften von Verpackungsfolien einen sehr hohen ökonomischen Stellenwert. Sowohl für  
10 Kunststoff-Verpackungsfolien als auch für biologisch abbaubare Verpackungsfolien ist es bisher jedoch noch nicht gelungen, eine – im Hinblick auf spezifische Anwendungen, z.B. Verpackung von Blumen oder von frischen atmenden Lebensmitteln, wie Äpfeln – wasserdichte und gleichzeitig gegenüber O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf atmungsaktive Verpackungsfolienstruktur mit  
15 dem ökonomischen Ziel herzustellen, die Packgut-Lebensdauer zu verlängern. Eine solche technische Folie besitzt funktionale analoge Eigenschaften, wie sie nach bioanalogem Vorbild angestrebt und mit der vorliegenden Erfindung erstmals realisiert worden sind. Mit der entwickelten Verpackungs-Technologie lassen sich in einem ersten praktischen Ansatz technische Polymerfolien  
20 problemlos perforieren und mit keramischen Nanopartikeln beschichten, sodass diese atmungsaktive und verschiedenen funktionelle Eigenschaften (antibakteriell, selbstreinigend, wasserdicht u.a.) bekommen. Die verlängerte Frischhaltung von Lebensmitteln, der längere Schutz gegen Austrocknen und vor Aromaverlust sind wichtige ökonomische Zielkriterien, die eine  
25 funktionsoptimierte, bionische Verpackungsfolie nach Straußeneivorbild leisten soll. Verpackungsschemisch passiert bei frischen, verpackten Lebensmitteln folgendes : die reifenden Produkte, wie beispielsweise Früchte, Gemüse und Blumen, geben Ethylen-Gas ab, ein gasförmiges Pflanzenprodukt, welches seinerseits die weitere Reifung stimuliert. Für eine Langzeitlagerung der  
30 reifebedingten Produkte ist es wichtig, die Bildung von Ethylen-Gas möglichst effektiv aus dem Verpackungsraum zu entfernen, Das in der erfindungsgemäßen Polymerfolie enthaltene photokatalytisch wirksame

Partikelmaterial baut das Ethylen-Gas ab, sodass die Lebensmittel ohne Zusatz von Inhibitoren länger transportiert und gelagert werden können.

Dem Zweck des Aromaerhalts und der Verlängerung der Lebensdauer von verderblichen Waren, die mit der beschichteten Polymerfolie nach der Erfindung verpackt werden können, dienen auch weitere Modifizierungen der Polymerfolie, durch die diese zu einem aktiven Verpackungsmaterial von Gegenständen und Räumen weitergebildet wird. Zu den Modifizierungen zählen beispielsweise in die Polymerfolie integrierte Sensoren zur Messung entstehender Gasen, die für den Reifeprozess relevant sind, beispielsweise knopfförmige Sauerstoffsensoren. Die ermittelten Messwerte können dann qualitativ beispielsweise über integrierte Indikatoren angezeigt werden. Hierbei kann es sich um Felder mit möglichen Farbwechseln handeln. Weiterhin können in die Polymerfolie mikroverkapselte Sauerstoff-Speicherdepots integriert sein. Hierbei kann es sich beispielsweise um Nanoteilchen handeln, die Sauerstoff abgeben. Die Speicherdepots dienen als Frischhaltereservoir im Falle der Nichtfunktion der Membranstruktur der Polymerfolie, sodass eine bedeutsame Verlängerung der Frischhaltezeit erreicht werden kann. Schließlich können in die Polymerfolie noch Aktoren integriert werden, die mit vorhandenen Sensoren und Speicherdepots in Regelkreisen zusammenwirken. Bei den Aktoren handelt es sich in der Regel um Ventile, beispielsweise in Form von schwellfähigen Nanoteilchen, die im Bedarfsfalle die Poren verschließen. Es können aber auch expansions- und schrumpffähige Röhrchen sein, die in die Polymerfolie eingebettet sind und chemische Stellbefehle erhalten.

Durch die beschriebene ein- oder beidseitig durchführbare Oberflächenmodifizierung einer flexiblen, wohldefiniert porösen Polymerfolie nach der Erfindung ist ein Weg zu einer funktionellen Membran für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten gefunden worden. Bei einer beidseitigen Oberflächenmodifizierung entsteht eine beidseitig verwendbare Polymerfolie, bei deren Verwendung nicht auf eine bestimmte Folienorientierung bezüglich der

modifizierten Oberfläche zu achten ist. Eine Herstellung kann nach dem in dem Verfahrensanspruch genannten Ablauf für eine oder beide Oberflächen der verwendeten Polymerfolie vorgenommen werden. Dabei erfolgt das Aufbringen von chemisch inerten Nanopartikeln in einem Verbundschicht- oder Mischaufbau mit kontrollierten Beschichtungsraten durch einen ein- oder beidseitigen Sol-Gel-Prozess. Werden wassergestützte Partikelsole zur Schichtbildung eingesetzt, kondensieren (gelieren) die Partikel, da beim Verdampfen des Wassers die Partikelkonzentration stark ansteigt. Während des Trocknens entstehen dann transparente Filme mit einer weitgehend homogenen Partikelverteilung, deren Flexibilität mit abnehmender Stärke zunimmt. Alternativ können auch kolloidale Partikellösungen auf die Polymerfolie aufgebracht werden, dabei gelangen stabilisierende, hochkonzentrierte Partikel-Dispersionen zur homogenen Beschichtung der Folien zum Einsatz. Weitere Einzelheiten zu dem beanspruchten Herstellungsverfahren nach der Erfindung und zu bevorzugten Ausführungsformen davon sind dem speziellen Beschreibungsteil zu entnehmen.

**Ausbildungsformen der Erfindung**, insbesondere auch im Hinblick auf die verwendbaren unterschiedlichen Materialien und Schichtaufbauten, werden nachfolgend im speziellen Beschreibungsteil an einzelnen Ausführungsbeispielen näher erläutert. Zur weiteren Verdeutlichung werden dabei REM-Aufnahmen unterschiedlich parametrierter Schichtenaufbauten auf Polymerfolien in den **Figuren** herangezogen, deren Darstellung und Bedeutung im direkten Zusammenhang erläutert wird.

#### **Herstellung der porösen Polymerfolien mit Ionenbestrahlung**

Vielfältig sind die praktischen Anwendungen von allgemein bekannten Filterfolien mit Kapillarporen. Sie werden häufig dadurch hergestellt, dass undurchlässige Folien mit Spaltfragmenten bestrahlt und die Schadsuren der Fragmentbahnen im Material durch anschließendes alkalisches Ätzen zu kapillaren Öffnungen umgewandelt werden. Anstelle der Spaltfragmente kann

man auch schwere Ionen aus einem Beschleuniger verwenden. Am Institut der Anmelderin (Hahn-Meitner-Institut HMI) wird zur Herstellung geeigneter Folien die Tatsache ausgenutzt, dass in verschiedenen Kunststoffen Plasmaschläuche – wenn auch nur in unterschiedlichen Mengen – gebildet werden.

5 Durchfliegt ein Ion mit hoher Energie eine Polymerfolie, so bildet sich entlang der Bahn des Ions für sehr kurze Zeit ein Plasmaschlauch aus. Chemische Bindungen der hochmolekulare Substanzen werden aufgebrochen, freie chemische Bindungen entstehen, Vernetzungen und neue Moleküle können sich im Polymer bilden. Diese Prozesse sind äußerst vielfältig und kompliziert.

10 Nach dem Durchflug des Ions bricht der Plasmaschlauch zusammen und es bleibt ein Bereich geänderter chemischer Struktur zurück, der „Kernspur“ genannt wird.

Diese Kernspuren können sichtbar gemacht werden, wenn die Kunststoffe

15 geätzt werden, da die Ätzraten im Bereich der Kernspur in der Regel um Größenordnungen höher sind als für das unbestrahlte Material (ca.  $10^3$  für Kr-Ionen). In Polymeren, wie Polyethylenterephthalat PET oder Polyimid PI, werden daher die bestrahlten Bereiche aus der Folie herausgelöst. Es bilden sich Kapillarporen (Spuren), deren Durchmesser (einige hundert nm bis  $2\text{ }\mu\text{m}$ )

20 durch die Dauer des Ätzprozesses und deren Anzahl durch die Zahl der Projektilionen bei der Bestrahlung gegeben ist. Durch Variation des Verhältnisses von Spurenätzrate zu Polymerätzrate (Wahl der Sorte Schwerionen / Wahl des Ätzvorganges) lassen sich trichterförmige Spuren mit verschiedenen Öffnungswinkeln herstellen. Dabei kann die Ätzung einseitig (einseitige

25 Trichter) oder beidseitig zur Erzeugung von Poren mit Trichtern an jedem Porenende (Doppelkonus) erfolgen. Im Trichterbereich erfolgt dann die Anlagerung der Partikel in größter Konzentration, da bei gekrümmten Flächen die potenzielle Energie durch die auftretenden Oberflächendifferenz abgesenkt wird. Somit kann gezielt dort, wo die photokatalytische Wirkung der

30 Nanopartikel wesentlich erforderlich ist, nämlich am Eingang der Poren, durch die hochkonzentrierte Anlagerung auch der beste photokatalytische Effekt erzielt werden. Weiterhin erweist sich die Trichterform auch deshalb von

Vorteil, weil sie einen weitreichenden Zugang des kurzwelligen -Lichts auch in das Kapillarinere ermöglicht und so die sterilisierende und selbstreinigende Wirkung der Auskleidungsschicht sicher gewährleistet. Bei transparenten Polymerfolien mit beidseitigen Trichtererweiterungen (Doppelkonus) tritt das kurzwellige Licht auch durch die Folie hindurch und fällt so in beide Trichterbereiche, sodass eine große katalytische Aktivität des Auskleidungsfilms erreicht wird. Wird hingegen eine reflektierende Silberschicht auf eine Seite der Polymerfolie aufgedampft, werden auch nur Trichter auf dieser Seite bestrahlt. Das Licht wird reflektiert und tritt nicht durch die Folie hindurch. In diesem Falle kann eine einseitig modifizierte Polymerfolie verwendet werden, auf deren Einsatzorientierung dann jedoch zu achten ist, was bei einer beidseitig modifizierten Folie nicht erforderlich ist.

Zum porösen Aufbau zeigt die **Figur 1** eine REM- Übersichtsaufnahme der Oberfläche einer bestrahlten und anschließend geätzten Polyethylenterephthalat-Folie mit einer Darstellung von trichterförmigen Mikroporen. Die Polymerfolie weist ca. 30 Millionen Poren pro  $\text{cm}^2$  auf. Der Porendurchmesser liegt bei 500 nm.

Zur Bestrahlung der Folie können Spaltprodukte aus Reaktoren oder Ionen von Schwerionenbeschleunigern genutzt werden, wobei die Bestrahlung am Beschleuniger einige entscheidende Vorteile bietet: die an einem Reaktor inhärente Aktivierung der Folie durch Spaltfragmente wird vermieden, durch die höhere Intensität der Beschleunigerstrahlen sind hohe Porendichten zu erreichen, durch den definierten Einfall, die gleiche Größe und Energie der Ionen sind definierte Porengrößen zu erzielen und durch die höheren Ionenenergien sind auch dickere Folien verwendbar. Hierzu wurden am Schwerionenbeschleuniger des ISL-HMI Berlin sowohl ein 300 MeV  $^{36}\text{Ar}^{14+}$ -Strahl bei  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  als auch ein 250 MeV  $^{78}\text{Kr}^{12+}$ -Strahl bei  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  durch eine metallische Maske auf drei verschiedene Polymerfolien (vergleiche weiter unten), bestehend aus Polyethylenterephthalat PET, Polyimide PI und Getreidestärke geschossen. Danach wurden die Polymerfolien angeätzt. Als

Ätzmittel wurden diejenigen genommen, die sich bereits seit Langem für das Ätzen von Ionenspuren bewährt haben, nämlich für PET und Getreidestärke 5 Mol/l NaOH bei 450°C, und für PI konzentrierte NaOCl-Lösung bei 50 °C bei pH-Werten von 8-10. Das Anätzen der Polymerfolie mit NaOH oder NaOCl ist  
5 unbedingt nötig, um die Poren zu erzeugen, wobei die oberflächlichen Bindungen aufgebrochen werden. Es ist bekannt, dass der OH-Angriff die die Monomere verbindenden (-O-)-Gruppen aufbricht und sie durch (OH)-Endgruppen ersetzt.

#### 10 **Ausgewählte Analyseverfahren**

Die REM-Untersuchungen wurden im HMI vorgenommen. REM-Untersuchungen erlauben die qualitative und unter definierten Bedingungen auch quantitative Detektion von der Oberfläche poröser Folien fixierter Spezies. Verfügbar ist ein rechnergesteuertes Raster-Elektronenmikroskop  
15 (Oxford 440) in konventioneller dreilinsiger Ausführung mit Beschleunigungs-Spannungen bis zu 40 kV mit einer maximalen Probenabmessung von 250 mm Durchmesser, einer maximalen theoretischen Auflösung von 200.000-fach und einer maximalen praktischen Auflösung je nach Probe bis über 50.000-fach. Die REM-Untersuchungen der Oberflächen-Veränderungen bei der  
20 Wechselwirkung der festen Wirkphase (poröse Polymerfolie) mit den anorganischen Bindemittelkomponenten (Nanopartikel) liefert Aussagen über die Bindung und die Morphologie der Beschichtungen auf der Oberfläche der Folien. Die zu untersuchenden Folienproben werden für die REM-Untersuchungen von einem stark gebündelten Elektronenstrahl mit einem  
25 Durchmesser von wenigen nm rasterförmig abgetastet. Die Anzahl der im Oberflächenbereich ausgelösten Sekundärelektronen und die der reflektierten Strahlelektronen werden beeinflusst von der Oberflächengeometrie und ergibt den Topografiekontrast. Die mittlere Ordnungszahl der vorhandenen Elemente ergibt den Materialkontrast. Der Grauwert jedes Bildpunktes korreliert mit der  
30 Anzahl der am entsprechenden Abtastpunkt erzeugten Elektronen. Geneigte Flächen erscheinen bei senkrechter Bestrahlung heller als horizontale. Oberflächenstufen erscheinen hell. Poren und Spalte erscheinen dunkel.

Probenorte mit vorwiegend leichten Elementen erscheinen dunkler als solche mit schwereren Elementen. Beispiel: In einer  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Beschichtung erscheint die  $\text{TiO}_2$ -Phase dunkler als die  $\text{SiO}_2$ -Phase.

## 5 Ausgewählte Polymersysteme

Allgemein ist auszuführen, dass sich nahezu alle bekannten Polymersysteme als Trägerfolie für die Erfindung eignen. Hierzu zählen anorganische Polymerfolien, beispielsweise aus Siliziumkautschuk oder Polysilikon, und organische Polymerfolien, beispielsweise aus Polyethylenterephthalat PET, Polyethylen PE, Polyimid PI, Polycarbonat PC oder Polyamid PA. Auch sind komposite Verbundwerkstoffe aus Mischungen oder mit Block- oder Kopolymeren einsetzbar. Desweiteren können auch Folien aus nachwachsenden Rohstoffen wie Getreide- oder Kartoffelstärke realisiert werden, die eine ökologische Bedeutung als bioabbaubare Verpackung haben. Ein Werkstoff wird als biologisch abbaubar bezeichnet, wenn alle organischen Bestandteile einem durch biologische Aktivität verursachten Abbau unterliegen. Folien, bei denen zu einem konventionellen Kunststoff (PE oder PP) ein nachwachsender Rohstoff lediglich als Füllstoff zugegeben wird, können nicht als biologisch abbaubar im vorgenannten Sinne bezeichnet werden. Biologisch abbaubare Folien für den Verpackungsbereich werden aufgrund des dann relativ günstigen Preises vornehmlich aus natürlicher Stärke hergestellt (u.a. Maisstärke, Kartoffelstärke). Andere biologisch abbaubare Folien enthalten Cellulose, Zucker oder Milchsäure. Biologisch abbaubare Folien sind derzeit jedoch etwa vier- bis fünfmal teurer als PE-Folien und damit für eine preisgünstige Verpackungsfolie nicht von großem Interesse.

Polyethylenterephthalat PET, das aus Erdöl gewonnen wird, ist seit Langem bekannt unter den Kunststoffen, denn das Grundmaterial wurde bereits 1941 als Polyester in den USA entwickelt und wird seitdem als hochwertige Kunstfaser in der Textilindustrie verwendet. Das heutige PET ist ein veredelter Polyester mit nochmals verbesserten Materialeigenschaften. Als äußerst belastbarer Kunststoff eignet PET sich für Verpackungen, Behälter, Folien,

Fasern und vieles mehr. PET-Verpackungen zeichnen sich durch einen geringen Rohstoffbedarf aus. Die hohe Festigkeit von PET ermöglicht es, sehr dünnwandige Behälter und Folien herzustellen. Ständige Weiterentwicklungen führen dazu, dass PET-Verpackungen immer leichter werden. Da Produkte  
5 aus PET strengsten hygienischen Anforderungen genügen und ihr Einsatz im Kosmetik- und Lebensmittelbereich und vor allem in der Medizin sehr verbreitet ist, eignen sich PET-Folien in besonderer Weise als Polymerfolien für die vorliegende Erfindung.

10 Polyimid PI ist ein normalerweise nicht schmelzbares, farbiges (oft bernsteinfarbene) Hochleistungs-Polymer mit vor allem aromatischen Molekülen mit hoher Wärmebeständigkeit. PI verfügen über ausgezeichnete Hochtemperatur-eigenschaften und hervorragende Beständigkeit gegenüber Strahlung. Sie sind inhärent schwer entzündlich und entwickeln beim Verbrennen nur  
15 wenig Rauch. Es kommt nur in geringem Umfang zum Kriechen, die Verschleißbeständigkeit ist sehr gut. PI sind allerdings sehr teuer. Ihr Wasserabsorptionsvermögen ist mittelstark ausgeprägt, sie neigen zur Hydrolyse und werden von Alkalien und konzentrierten Säuren angegriffen. Wegen dieser trotzdem ausgezeichneten Eigenschaften kann PI als alternative Polymerfolie  
20 für die Erfindung für hochwertige Waren verwendet werden. Gleiches gilt für Polyamid PA als Polymerfolie.

#### **Ausgewählter Verbundschichtaufbau**

Die Polymerfolie nach der Erfindung wurde an verschiedenen Prototypen  
25 erprobt. Das aufgebaute Verbundschichtsystem bestand aus einem Wechsel-schicht-Aufbau von Titandioxid und Siliziumdioxid mit einer Gesamtdicke unter 500 nm. Die Schichtdickenverteilung wurde durch REM-Untersuchungen bestimmt. Das Siliziumdioxid hat die Aufgabe des Bindemittels. Es dient der Anbindung der photokatalytisch aktiven Substanzen an die Porenoberfläche,  
30 schützt aber gleichzeitig auch die unmodifizierte Polymerfolie vor einem schädlichen Einfluss der aktiven Substanz.

### **Ausgewählte nanoskalige Spezies**

Für die photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikel wurde  $\text{TiO}_2$ -Pulver (P25, Fa. Degussa) verwendet. Das Titandioxid liegt dabei in den Kristallformen Anatas und Rutil bzw. P25 (Mischung aus Anatas und Rutil, Degussa-Hüls AG) vor. Zur Bereitstellung der chemisch inerten, anorganischen Nanopartikel wurde eine  $\text{SiO}_2$ -Dispersion (Levasil, Fa. Bayer) gewählt.  $\text{SiO}_2$ -Levasil Produkte sind wässrige kolloiddisperse Lösungen von amorphen Siliziumdioxidpartikeln mit ausgezeichneter Stabilität gegenüber Sedimentation. Das Siliziumdioxid liegt in der Form von untereinander unvernetzten kugelförmigen Einzelpartikeln vor. Ein signifikantes Produktmerkmal der Levasil-Typen besteht im irreversiblen Übergang des kolloid gelösten Siliziumdioxids in festes wasserunlösliches Siliziumdioxid. Folgende Levasil-Typen sind für die Folienbehandlung geeignet: Levasil 100/45%, Teilchengröße 30 nm, pH 10, Konzentration 45%; Levasil 200/30%, Teilchengröße 15 nm, pH 9.0, Konzentration 30%.

### **Ausgewählte zusätzliche funktionelle Schichten**

Der Vorteil eines Verbundschichtsystems ist seine problemlose Erweiterung durch Schichtenzyklen oder zusätzliche Schichten. Beispielsweise wirken eingelagerte Edelmetalle, beispielsweise aus Gold oder Silber, antibakteriell. Sie sind chemisch aktiv und leisten einen Beitrag zur Sterilisation. Geeignet sind aber auch Metalle aus der Eisengruppe, beispielsweise Eisen, Kobalt oder Nickel, die andere funktionelle Eigenschaften aufweisen. Nickel beispielsweise wirkt algizid und ist auch im Dunkeln ohne Lichteinfall aktiv. Auch Mischungen der Elemente sind möglich. Ein Sol-Gel-Zusatz von natürlichen Farbstoffen kann zu hoch waschfesten Färbungen führen. Weiterhin können ganze Schichten oder auch nur partielle Inselbereiche aufgebaut werden. Die zusätzlich eingelagerten Substanzen treten dabei aber nur in relativ geringen Konzentrationen auf. Durch seine Eigenschaften kann Silber auch als Bindemittelschicht eingesetzt werden. Als Vorläufersubstanz der auskleidenden Beschichtung wurde deshalb alternativ zu  $\text{SiO}_2$  auch metallisches Silber erprobt., Eine chemische Fällung sorgt für nanoskalige Silberteilchen,

welche das durch die Ätzung unbehandelte Foliensubstrat gegenüber photokatalytischer  $\text{TiO}_2$ -Aktivität abschirmen. Eine chemische Fällung mittels  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , Glucose oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  unter Partikelverkleinerung sorgt für durchgehende nanoskalige Schichten aus Silberteilchen. Bei Einsatz solcher

5 Schichten verliert die modifizierte Polymerfolie allerdings ihre Transparenz und nimmt einen metallischen Glanz an. Unabhängig davon, ob eine transparente Schichtbildung mit  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  auftritt oder ob als Vorläufer eine Ag-Schicht abgeschieden wird, bleibt die erfindungswesentliche poröse Eigenschaft der Folien jedoch erhalten.

10

Weiterhin können auch die photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikel selbst vor ihrer Verarbeitung modifiziert werden. Dazu können sie mit einer Quellschicht einer zusätzlichen Substanz, beispielsweise aus Kalzium-Hydroxy-Apatit oder auch nur Kalzium-Apatit, in niedriger

15 Konzentration überzogen werden. Die zusätzlich Substanz dient dabei insbesondere zum Andocken lebender Substanzen und zu deren Zerstörung. Im Gegensatz dazu tötet Silber als Zusatzsubstanzen nur ab, zerstört aber nicht.

### **Ausgewählte Schichtsysteme**

20 Die Substanzen für den auf die Polymerfolien aufgetragenen Wechselschicht-Aufbau, der nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde, wurden bei Atmosphärendruck durch Hydrolyse und Kondensation von im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elementes aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr, gegebenenfalls in Kombination mit einem bioverträglichen

25 Bindemittel Aminosilan (N-2-Aminoethyl)-3-amino-propyltrimethoxysilan) und anschließender Wärmebehandlung ( $60^\circ\text{C}$ , 1 Stunde) hergestellt. Im Folgenden wird immer die Kombination Ti/Si verwendet, da diese Komponenten in ihren Wirkungen ausführlich bekannt sind. Es können aber auch andere Verbindungen, wie beispielsweise Zinkoxid (bekannt aus der Medizin

30 für entzündungshemmende Verbände) oder Cer-Oxid, zum Einsatz gelangen. Bei der Beschichtung der Folien mit  $\text{TiO}_2$  als kolloidaler Lösung (pH 3,5) nimmt eine primäre Substanz an der Reaktion teil, nämlich  $\text{SiO}_2$ . Die  $\text{TiO}_2$

Sedimentation findet überwiegend statt, nachdem sich das  $\text{SiO}_2$  bereits auf der Substratoberfläche (Folie) befindet. Dieses Verfahren kann deshalb eine ausgezeichnete Folienschutzqualität gegen die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$  liefern. Vom Siliziumdioxid ist bekannt, dass es gern mit Alkalien reagiert  
5 unter Bildung von Silikaten, daher wurden  $\text{SiO}_2$ -Levasil- Dispersionen ausgewählt, welche alkalisch stabilisiert sind.

Durch Untersuchungen konnten dann die Prozessbedingungen ermittelt werden, welche homogene und beständige poröse Folienbeschichtungen  
10 ermöglichen. Das Verfahren wurde für den beabsichtigen Zweck deshalb standardisiert: Alle poröse Folien wurden mit den Keramikdispersionen durch das Verfahren „Dip-Coating“ (Schritt I) behandelt. Die Beschichtung läuft bei Normaldruck unter Luft und bei Raumtemperatur ( $22^\circ\text{C}$ ). Bei einer Abscheiderate von 200 nm in einer Stunde wurde für eine Einzelbeschichtung  
15 eine Beschichtungsrate zwischen 5nm/min und 10 nm/min angenommen. Nach genügend langer Zeit (1 Stunde Reaktionsdauer) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Partikelbindung und überschüssigem  $\text{SiO}_2$  ein, wobei die Beschichtungsrate so klein gehalten wird, dass der Nachschub von  $\text{SiO}_2$  durch Diffusion an die Oberfläche gelangen kann und deshalb um die Poren  
20 eine Rundum-Beschichtung möglich ist. In dieser Phase binden sich monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel als geschlossene 200-nm Schicht an die Oberfläche der Folien. Die Reaktion mit der  $\text{SiO}_2$ -Dispersion auf den Folien bei Raumtemperatur wurde durch thermische Behandlung (1 Stunde bei  $60^\circ\text{C}$ ; Sol-Gel-Verfahren) und mehrmaliges Spülen mit destilliertem Wasser  
25 abgebrochen. Eine längere Dauer des Dip-Coating-I-Verfahrens führt zur Bildung größerer Partikel (Aggregate). Eine derartige Partikelbildung ist jedoch schädlich für die Beschichtung, weil sie zu trüben, nichthaftenden Abscheidungen führt.

30 Als nächster Schritt zur  $\text{TiO}_2$ -Auskleidungsbeschichtung wurde nun die bereits mit  $\text{SiO}_2$ -behandelte Polymerfolien-Probe in die zweite Reaktionszone gebracht (Dip-Coating II). Diese Reaktion wird vollständig analog zu  $\text{SiO}_2$  (Dip-

Coating II) durchgeführt. Bei einer Beschichtung unter Verwendung von  $\text{TiO}_2$ -Pulver, das in stabilisierender,  $\text{SiO}_2$ -enthaltender Levasil-Lösung (Typ 200S/30%, pH 3,8;  $\text{TiO}_2$  20g/100 ml Levasil) gelöst ist, findet sowohl eine elektrostatische als auch eine Wechselwirkung mit der bereits vorhandenen  
5  $\text{SiO}_2$ -Schicht statt.

Der Einsatz von kationisch geladenen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel unter Verwendung von Aminosilan wurde nach bekannten Vorgaben durchgeführt. Dadurch gelingt es, über eine kontrollierte Modifizierung  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit einer  
10 Quellschicht auf der Basis eines Aminoalkylsilans wie beispielsweise Aminosilane (N-2-Aminoethyl)-3-amino-propyltrimethoxysilan (AHAPS) kovalent zu beschichten. Dadurch konnte die Oberflächenladung (Zeta-Potenzial) der resultierenden Partikel mit hydrodynamischen Durchmesser im Bereich von 50 nm-100 nm von negativen Werten auf bis +33 mV bei pH 5.4 erhöht  
15 werden. Grundlage dieses Prozesses bildet die bekannte Tatsache, dass sich Silizium und Titan nicht ungern mit organischen Gruppen verbinden und so eine ganze Klasse von Silanen oder hybriden Titandioxid-Silanen entsteht, in der viele Verbindungen eine bedeutsame Stabilität aufweisen. Der Prozess läuft über verschiedene Zwischenstufen. Das Aufbringen der aminosilan-  
20 modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Schicht wurde vollständig analog zu dem Verfahren bei der transparenten Schichtbildung mit  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  durchgeführt.

### **Ausgewählter Sol-Gel-Prozess**

Der zusätzliche und entscheidende Sol-Gel-Prozess hängt insbesondere von  
25 der Ofentemperatur und des gesteuerten Temperaturgradienten ab. Bereits bei 30°C wird eine nennenswerte Gelierung beobachtet. Dieser Umstand hängt mit der extremen Wasser- und Temperaturempfindlichkeit des System  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  zusammen. Ist die Ofen-Temperatur niedriger, kondensiert die Dispersion jedoch nicht. Wenn die Temperatur dagegen zu hoch ist, findet eine  
30 Zerstörung der temperatur-empfindlichen Polymerfolien statt. Insofern wurde der Sol-Gel-Übergang unter Luft und Normaldruck bei moderaten Ofen- und Substrattemperaturen durchgeführt. Ab einer Temperatur von 60°C zeigen die

Folien nach der Behandlung stabile Eigenschaften, während Folien, die über 100°C behandelt wurden, an geringer Stabilität (Rissen) leiden. Ein Sol-Gel-Verfahren von ca. 1 Stunde bei 60°C stellt damit bereits ein geeignetes Verfahren zur Folienbeschichtung dar. Erforderlich ist nach der thermischen  
5 Behandlung noch mehrmaliges Spülen aller gesamten Proben mit destilliertem Wasser bis zur kompletten Auflösung der kondensierten Ablagerungen. Die genannten Die genannten Verfahrensschritte können zur Erweiterung des Verbundschichtsystems entsprechend auch zyklisch wiederholt werden.

10

## **Ergebnisse der Untersuchungen**

### **Nanoskalige porösen Schichten**

Der Einsatz gut haftender nanoskaliger Agenzien als Bindemittel auf der  
15 aktiven Oberfläche der festen Wirkphase (poröse Folie) fördert die Wechselwirkung der Komponenten im Sinne einer Abscheidung nach dem Sol-Gel-Verfahren. Die Untersuchungen der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichten ergaben eine Herabsetzung der Oberflächenspannung der porösen Folien in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei gleichzeitig steigender Hydrophilie. Das  
20 Erscheinungsbild einer photokatalytischen, atmungsaktiven, glatten und gleichmäßig glänzenden Oberfläche wurde erzielt.

Levasil-Siliziumdioxid neigt sehr dazu, in kolloidalem Zustand aufzutreten und mit Wärmebehandlung Gele zu bilden. Die dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schichten, die als  
25 Schutzschichten eingesetzt werden sollen, verhalten sich praktisch als geschlossene, monodisperse Schicht. Aggregate sind bei der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung nicht zu sehen. Dieses Bild des chemischen Verhaltens von Siliziumdioxid zeigt im Zusammenhang mit der sekundären  $\text{TiO}_2$  Beschichtung, das der Einsatz von  $\text{SiO}_2$  als Binde- und Schutzmittel ein geeignetes Verfahren zur  
30 Folienbeschichtung ist. Die **Figur 2** zeigt eine REM-Übersichtsaufnahme zur Darstellung einer Ar-bestrahlten Polyimid (PI)-Folie, die mit  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Nanopartikel-Levasil (200/30%; pH: 9,0; Teilchengröße: 10nm –20 nm) beschichtet

ist : es liegen ca. 30 Millionen Poren pro  $\text{cm}^2$  vor mit einem Porendurchmesser von 3  $\mu\text{m}$ . Die weißen Ringe entsprechen stark beschichteten Zonen.

Bei der Beschichtung der bereits vorbeschichteten  $\text{SiO}_2$ -porösen Folien mit  
5 additiven positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln ist eine gute Haltbarkeit der  
photokatalytischen Beschichtung zu gewährleisten, denn unvollständige oder  
unregelmäßige Schichten können nachträglich nicht mehr repariert werden.  
Die Ursache dafür ist darin zu sehen, dass bereits bei einer Schichtdicke von  
10 wenigen nm in einer Größenordnung weniger Dutzend Atomlagen aus  
Gründen der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikel-Deposition auch  
unbeschichtete Bereiche auftreten. Die **Figur 3** zeigt eine REM-Aufnahme  
einer Ar-bestrahlten Polyimid (PI)-Folie, die mit einer primären  $\text{SiO}_2$ -Nano-  
partikel-Levasil-Lösung vorbeschichtet (200/30%; pH: 9,0; Teilchengröße: 10  
15 nm -20 nm; Reaktionsdauer 30 min) und mit  $\text{TiO}_2$ -Pulver, das in Levasil  
(200S/30%  $\text{SiO}_2$ -Kolloidaldispersion, pH: 3,8; Teilchengröße 10-20 nm;  
Reaktionsdauer 30 min) gelöst wurde, nachbeschichtet wurde. Die Folien sind  
versehen mit ca. 30 Millionen Poren pro  $\text{cm}^2$  bei einem Porendurchmesser von  
2,0  $\mu\text{m}$ . An der Oberfläche sind Verarmungszonen um die stark beschichteten  
Öffnungen (weiße Ringe) herum zu erkennen, was auf das Zusammenwirken  
20 zwischen Stoffübergang (Transportvorgang) und chemische Reaktion hinweist.

Optimal scheint eine Schichtdicke von einigen hundert nm zu sein. Die **Figur 4**  
zeigt eine REM-Aufnahme einer Kr-bestrahlten Polyethylenteraphtalat (PET)-  
Folie, die mit einer primären  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel-Levasil-Lösung (200/30%; pH:  
25 9,0; Teilchengröße: 10 nm -20 nm; Reaktionsdauer: 60 min) vorbeschichtet  
und mit  $\text{TiO}_2$ -Pulver, das in Levasil (200S/30%  $\text{SiO}_2$  Kolloidaldispersion, pH:  
3,8; Teilchengröße 10 nm-20 nm; Reaktionsdauer 60 min) gelöst wurde,  
nachbeschichtet wurde. Die Folien weisen ca. 20 Millionen Poren pro  $\text{cm}^2$  mit  
einem Porendurchmesser von 3,0  $\mu\text{m}$  auf. Dickere Schichten erfordern eine  
30 längere Reaktionsdauer ( $>> 1$  Stunde). In der Regel wurden Schichtdicken von  
ca. 200 nm beobachtet. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen  
konnten an den Öffnungen der Poren typische Schichtbildung, Partikelver-

- teilung und Schichtdicke untersucht werden. Dabei ließ sich eine Verengung der Poren durch die kapillare, homogene Partikelanordnung feststellen, die mit der gesamten Oberflächen-Schichtdicke der Folie verbunden ist. Bei derartigen Untersuchungen wurden Schichtdicken von ca. 200 nm-300 nm beobachtet.
- 5 Die direkte Messung der Schichtdicke kann nur an gezielt hergestellten Querschnitten vorgenommen werden. Diese Messung erfordert die Berücksichtigung verschiedener Nebeneinflüsse und ihre Anwendbarkeit hängt stark von den mechanischen Folieneigenschaften ab.
- 10 Der Einsatz von stabilisierten, hochkonzentrierten  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Dispersionen erleichtert eine homogene Beschichtung der Folien. Eine Verarmung des Beschichtungsmaterials durch größere Partikelbildung (Aggregat) führt praktisch zum Stillstand der Beschichtung. Insofern ist es vorteilhaft, dass eine Vielzahl kleiner Partikel, auch wenn sie insgesamt nur eine kleine Masse
- 15 bilden, eine sehr große Oberfläche aufweisen. **Figur 5** zeigt eine hochauflösende REM-Aufnahme einer Ar-bestrahlten Polyimide (PI)-Folie (beschichtet mit einer primären  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel-Levasil-Lösung (200/30%; pH: 9,0; Teilchengröße: 10 nm -20 nm) und nachbeschichtet mit  $\text{TiO}_2$ -Pulver, gelöst in Levasil 200S/30%  $\text{SiO}_2$  Kolloidaldispersion, pH: 3,8; Teilchengröße
- 20 10 nm -20 nm). Die Folie ist versehen mit ca. 20 Millionen Poren pro  $\text{cm}^2$  mit einem Porendurchmesser von 2,0  $\mu\text{m}$ ). Die poröse PI-Folie wurde durch das Sol-Gel-Verfahren vollständig mit Nanopartikeln ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) bedeckt. Bei dieser Polymerfolie wurde eine optimale  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichtbildung von ca. 200 nm Dicke (Beschichtungsrate ca. 5nm/min), nach dem Sol-Gel-Verfahren
- 25 (60°C, 60 min, wärmebehandelt) durchgeführt. Es bildet sich eine homogene Beschichtung mit guter optischer und REM-Qualität (keine Risse, hydrophil, stabil). Die innere Struktur der Poren (Kapillarwände) wurde ebenfalls gleichmäßig und ohne Bildung von Aggregaten beschichtet. Mit diesem Verfahren gelingt es also, stabile Bindemittel- und Auskleidungsschichten
- 30 herzustellen.

### Form und Verteilung der beschichteten Poren in den Folien

- Zum anschaulichen Nachweis der Porosität der Folien nach der Beschichtung werden folgende Beispiele gezeigt. Die **Figur 6** zeigt eine hochauflösende REM-Aufnahme einer Ar-bestrahlten Polyimid (PI)-Folie, die mit einer primären
- 5 SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Levasil-Lösung (200/30%; pH: 9,0, Teilchengröße: 10 nm – 20 nm) vorbeschichtet und mit TiO<sub>2</sub>-Pulver, gelöst in Levasil (200S/30%-SiO<sub>2</sub> Kolloidaldispersion, pH: 3,8; Teilchengröße 10 nm -20 nm) nachbeschichtet wurde. Die Folie ist versehen mit ca. 20 Millionen Poren pro cm<sup>2</sup> mit einem inneren Porendurchmesser von 2,0 µm. Die Aufnahme zeigt 3 Poren von ca. 3
- 10 µm Durchmesser im Trichterbereich, die von Nanopartikeln beschichtet worden sind. Die kleinen Teilchen weisen auf SiO<sub>2</sub> (<<20 nm) hin, die großen dagegen auf TiO<sub>2</sub> (>>30 nm). Somit sind die TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Teilchen sowohl innerhalb als außerhalb des Porenvolumens deutlich erkennbar. Die eingebauten Bausteine deuten darauf hin, dass eine Kapillarreaktion zwischen der inneren
- 15 Wand der Poren und den Nanopartikel stattfindet. Deutlich erkennbar ist ein Zusammenhang zwischen den NaOH-angeätzten Rändern der Porenöffnungen und der Anzahl der fixierten Partikel. Gerade diese Regionen bieten aufgrund ihres abgesenkten Potenzials als zylindrische Flächen bessere Haftmöglichkeiten als die glatten Oberflächen für die TiO<sub>2</sub>-Partikel. Auch ist
- 20 aufgrund ihrer Teilchengröße deutlich die darunter liegende SiO<sub>2</sub>-Schicht zu erkennen. Bei einer längeren Dauer des Dip-Coating-Verfahrens zeigen die Folien eine vollständige, geschlossene TiO<sub>2</sub>-Schicht auf den Zonen unmittelbar nah der Porenöffnungen.
- 25 Die **Figur 7** zeigt eine REM-Aufnahme einer Porenöffnung (ca. 2 µm Durchmesser) bei einer Kr-bestrahlten Polyethylenteraphtalat (PET)-Folie (beschichtet mit einer primären SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Levasil-Lösung (200/30%; pH: 9,0; Teilchengröße: 10 nm –20 nm; Reaktionsdauer: 60 min) und nachbeschichtet mit TiO<sub>2</sub>-Pulver, gelöst in Levasil 200S/30% SiO<sub>2</sub> Kolloidaldispersion,
- 30 pH: 3,8; Teilchengröße 10 nm-20 nm) Die Aufnahme zeigt die Öffnung eines beschichteten Kapillarröhrchen, das eine starke Affinität für Nanopartikel zeigt. Die Region um die Kapillaröffnung weist dagegen auf eine eher bescheidene

TiO<sub>2</sub>-Anreicherung hin. Durch Maximierung der Tiefenschärfe war es hier möglich, bis in Tiefen von 21,6 µm innerhalb der Kapillare zu blicken. Die gesamte Foliendicke beträgt 30 µm. Somit zeigt die Abbildung die starke Affinität der Nanopartikel an die Poren (Partikeleinbau). Dabei wirken bei den  
5 oben erwähnten Bedingungen verschiedene Schichtbildungsmechanismen zusammen.

### Morphologie der Poren

Üblicherweise haben die geätzten Poren eine zylindrische Form mit einem  
10 trichterförmigen Erweiterungsbereich an der Folienoberfläche. Dadurch kann das für die Photoaktivität des TiO<sub>2</sub> benötigte Licht (Tages- oder Kunstlicht) auch bis in größere Kapillartiefen eindringen. Die **Figur 8** zeigt eine vergrößerte REM-Aufnahme einer Kr-bestrahlten Polyethylenteraphtalat (PET)-Folie (vorbeschichtet mit einer primären SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Levasil-Lösung  
15 (200/30%; pH: 9,0; Teilchengröße: 10 nm-20 nm und nachbeschichtet mit TiO<sub>2</sub>-Pulver, gelöst in Levasil 200S/30% SiO<sub>2</sub> Kolloidaldispersion, pH: 3,8; Teilchengröße 10 nm-20 nm). Die Aufnahme zeigt ein Kapillarröhrchen (ca. 6,5 µm Durchmesser am äußeren Rand und 2,5 µm Durchmesser im Innenraum bei einem Abstand von ca. 21,6 µm von der Oberfläche bis zur schmalsten  
20 Stelle) mit einer trichterförmigen Struktur. Diese Morphologie zeigt den geschlossenen und homogenen Partikeleinbau in die Wände der Kapillarstruktur. Die Figur 8 zeigt damit eine konische Öffnung, wie sie für die funktionale Wirkung der beanspruchten Polymerfolien wichtig ist. Es ist zu erkennen, dass die mit TiO<sub>2</sub> beschichteten inneren Wände allein aufgrund ihrer  
25 Konstruktion bereits ein erhöhtes Reflexionsvermögen aufweisen. Aufgrund des Brechzahlunterschiedes zwischen den unterschiedlichsten Winkeln innerhalb der Porenwänden kann hier der Abbau von schädlichem organischen Material sehr effizient vollzogen werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der innere Durchmesser der trichterförmigen auslaufenden Poren so eng wird,  
30 dass eine Verkeimung durch lose Bakterien konstruktionsbedingt verhindert wird.

### Silberschicht auf den Polymerfolien

Eine Silber-Abscheidung als Vorläufersubstanz der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Beschichtung bietet sich aus technischen und funktionale Gründe an. Der Grund für eine Silberbeschichtung von Folien liegt darin, dass die geätzten Ionenspuren (Poren) gegen die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$  geschützt und das Licht besser in das Kapillarinere geleitet wird. Das wird dadurch erreicht, dass auf der Oberfläche der porösen Folie ein sehr hoch reflektierender Silberspiegel aufgebracht wird, der nach einer chemischen Fällung erhalten wird. Verwendet wird Silbernitrat, NaOH, Glucose, und  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Tatsächlich gelingt mit Silbernitrat eine sehr homogene und stabile Beschichtung sowohl auf PET- als auf PI-Folien. Nach REM-Messungen hat die Ag-Beschichtung eine Dicke von ca. 50 nm-100 nm. Dickere Schichten benötigen längere Prozesszeit ohne die Schutzwirkung zu verbessern: Im Gegenteil wird hier die Schutzwirkung verringert, weil vergleichsweise dicke Schichten von bis zu einigen  $\mu\text{m}$  erhebliche Eigenspannungen entwickeln, Risse zeigen und abplatzen. Die **Figur 9** zeigt eine REM-Aufnahme einer mit Ar-bestrahlten, porösen Polyimidfolie, die mit einem 100 nm dicken Ag-Film beschichtet ist. Die Aufnahme zeigt eine geschlossene homogene Ag-Schicht auf der PI-Oberfläche der Folie. Die Poren der Folienstruktur sind nach der Beschichtung erhalten geblieben (1,0  $\mu\text{m}$  Durchmesser). Dabei fördern Ag-beschichtete Folien die Fixierung anionisch geladener Teilchen. Bei der Nachbehandlung der Ag-beschichteten Folien durch additive  $\text{SiO}_2$ /aminosilan-modifizierte- $\text{TiO}_2$  Dispersion konnte festgestellt werden, dass mit einer Ag-Schicht als Vorläufer der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Beschichtung eine optimale Beschichtung und Schichtdicke erreicht wird.

Die **Figur 10** zeigt eine REM-Aufnahme einer Kr-bestrahlten Polyäthylenterephthalat (PET)-Folie, die mit einer primären Ag-Schicht als Vorläuferschicht versehen und mit  $\text{TiO}_2$ -Pulver, gelöst in Levasil- Lösung 200S/30%  $\text{SiO}_2$  Kolloidaldispersion, pH: 3,8; Teilchengröße 10 nm -20 nm nachbeschichtet ist. Der Einsatz eines gut haftenden Silberspiegels auf der PET-Oberfläche fördert die Wechselwirkung der keramischen Komponenten ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) im Sinne einer

Stabilisierung der monodispersen Teilchen (50 nm -100 nm) gegenüber aggregierender Partikelbildung bei gleichzeitiger Erhaltung der Porosität der Folie. Bei einer Ag-Beschichtung auf porösen Folien wird außerdem die Herstellung einer glatten und gleichmäßigen anti-bakteriellen Grenzfläche zwischen der Folienoberfläche und der Umgebung ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  /Wasser/Luft) 5 realisiert. Aufgrund der großen Oberfläche der Partikel wird im Kontaktbereich eine ausreichend hohe Konzentration antibakteriell wirkender Silberionen sichergestellt. Die Anwesenheit von kolloidalem Silber in der Nähe eines Virus, Pilzes, Bakteriums oder eines anderen einzelligen Krankheitserregers 10 inaktiviert dessen Sauerstoff-Stoffwechsel-Enzym, seine "chemische Lunge". Der Krankheitserreger erstickt, stirbt und wird anschließend von der photokatalytischen  $\text{TiO}_2$ -Aktivität abgebaut.

### **Zusammenfassende Schlussfolgerungen aus den REM-Untersuchungen**

15

- Durch Variation des Verhältnisses von Spurenätzrate zu Polymerätzrate lassen sich bei der Präparation von Polymerfolien trichterförmige Spuren mit verschiedenen Öffnungswinkel als kapillare Poren herstellen.
- 20 • Während der Behandlung befindet sich auf der Folienoberfläche ein kolloidaler Dispersionsfilm (wasserhaltiger  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Oxidhydratfilm), der erst nach dem Sol-Gel-Verfahren und thermischer Behandlung in beständige  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichten übergeht. Mit dem sogenannten „Sol-Gel-Verfahren“ lässt sich aus einer flüssigen Mischung (Sol) ein gallertartiges 25 Netzwerk (Gel) von anorganischen oder anorganisch/organischen Stoffen zusammenfügen.
- Die Qualität der porösen Polymerfolien wird entscheidend durch die Eigenschaften und die Dicke der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  -Schichten bestimmt. Die 30 erzielbaren Folien-Beschichtungen bleiben transparent, sofern der Zusatz von Partikeln in Nanometergrößenordnung erfolgt.

- Die Dicke und Qualität der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  -Schichten wird stark beeinflusst durch das Material der Foliensubstrate, durch geringste Oberflächen-Verunreinigungen, durch Alterung der Oberfläche aufgrund von Temperatur und Feuchtigkeit der Luft und durch die Grenzflächen-Chemie verschiedener Foliensubstrate (Transport-Prozesse).  
5
- Siliziumdioxid bzw. Siliziumdioxid-haltige  $\text{TiO}_2$ -Schichten wurden bei der vorliegenden Erfindung sowohl als Isolationsschicht angewandt, um die photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$  vom Polymersubstrat der Folien fernzuhalten, als auch als Templat (Bindemittel) der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung, um das  $\text{TiO}_2$ -Sol gleichmäßig auf den Folien aufzubringen.  
10
- Die Entstehung der nanoskaligen  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichten auf porösen Folien erfordert den Einsatz eines sehr sauberen Reaktionsraumes, denn kleinste, unsichtbare Staubteilchen in der Luft oder beispielsweise Fingerabdrücke und andere Verunreinigungen wirken im Sinne der Reaktion als eine abweisende Nukleation-Oberfläche (Artefakt). Diese Artefakten führen sehr schnell zum lokalen Wachsen der Schicht oder zum Stillstand des Abscheidungsprozesses .  
15  
20
- Ag-Beschichtungen sollen sowohl als Isolationsschicht als auch antibakteriell wirken. Silberteilchen sollen die Polymer-Struktur der Folien gegenüber Photokatalyse abschirmen. Dann sind die Folien nicht mehr  $\text{TiO}_2$ -empfindlich, allerdings wird die Transparenz der Folien durch ein silberne Oberfläche ersetzt. Andererseits ermöglicht der dünne Silberfilm auf der Oberfläche kapillarer Poren mit einem trichterförmigen Eingangsbereich mit einem optimierten Öffnungswinkel eine hohe Lichtintensität auch in tieferen Folienbereichen.  
25  
30

- Abgesehen von der Ag-Beschichtung und der Bestrahlung der Folien kann mit der vorliegenden Erfindung ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung der funktionellen Polymerfolien angegeben werden, da die Kosten für die Polymerfolien, das Schichtmaterial, die Agenzien und die Kosten für die notwendige Wärmebehandlung vergleichsweise klein sind.  
5
- Gezeigt werden konnte, dass sich Polymerfolien, beispielsweise PET, die nur aus petrochemischen Werkstoffen bestehen, sehr gut mit Nanopartikeln beschichten lassen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen zeigen biologisch abbaubare Polymere wie beispielsweise Getreidestärke andere physikalisch-chemische Eigenschaften, was sowohl die Poren-Erzeugung als auch die Sol-Gel-Behandlung noch nicht optimal gestaltet. Erst wenn durch Experimente und darauf folgende quantitative und qualitative Analysen die Bedingungen auch hier zu einer standardisierten Behandlung führen, werden auch diese neuartigen Werkstoffe zum geeigneten Substrat für keramisch-nanoskalige Beschichtungen.  
10  
15

## Patentansprüche

1. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie mit einer räumlich geordneten Struktur aus von den Gasaustausch durch die Polymerfolie ermöglichenden kapillaren Poren wählbaren Kapillardurchmessers mit trichterförmigen Erweiterungen in  
5 zumindest einer Oberfläche der Polymerfolie und mit einem zumindest im Bereich der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren aufgetragenen Verbundschichtenaufbau aus zumindest einem transparenten, die Polymerfolie schützenden Bindemittelfilm aus chemisch inerten, anorganischen Nano-  
10 partikeln und zumindest einem auf dem Bindemittelfilm haftenden Auskleidungsfilm aus unter kurzwelliger Licht-Bestrahlung photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikeln, die antibakteriell und selbstreinigend wirksam sind, wobei deren Wirksamkeit durch die Wahl des Öffnungswinkels der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren  
15 einstellbar ist.
2. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach Anspruch 1 mit trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren in beiden Oberflächen der Polymerfolie.
- 20 3. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach Anspruch 1 oder 2 mit einem organischen Aufbau, insbesondere aus Polyethylteraphtalat PET, Polyimid PI oder Polyamid PA
4. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit  
25 Silikatpartikeln, Edelmetallpartikeln, insbesondere Silberpartikeln oder Partikel aus einem Metall der Eisengruppe, insbesondere Nickelpartikeln, oder einer Partikelmischung als chemisch inerte, anorganische Nanopartikel für den Bindemittelfilm.
- 30 5. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit Keramik-Nanopartikeln, insbesondere Titandioxid, oder einer Partikelmischung

als photokatalytisch aktive, hydrophile, untoxische Metalloxid-Nanopartikel für den Auskleidungsfilm.

5 6. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer Vermischung der Nanopartikel für den Bindemittel- und den Auskleidungsfilm.

10 7. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer weiteren Nanopartikelsorte zur Erfüllung weiterer Funktionen, insbesondere Ankerfunktionen, wobei die weiteren Nanopartikel, insbesondere Kalzium-Hydroxy-Apatit- oder Silber-Nanopartikel, als Zusatzfilm in zumindest inselförmiger Ausbildung oder als Mischung zu den anderen Nanopartikeln eingebracht sind.

15 8. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem untoxischen Farbzusatz zur Einfärbung der Polymerfolie.

20 9. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Kapillardurchmesser der kapillaren Poren in einem Größenbereich von 100 nm – 2 µm und einer Größe der Nanopartikel in einem Größenbereich von 5 nm – 100 nm, wobei Kapillar- und Nanopartikeldurchmesser in ihrer Größe zur Aufrechterhaltung der Atmungsfunktion aufeinander abgestimmt sind, und einer Dicke des Verbundschichtenaufbaus in einem Bereich unterhalb von 500 nm.

25 10. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit integrierten, die chemischen und physikalischen Messwerte von von der Polymerfolie umgebenen Gegenständen und Räumen detektierenden Sensoren und die Messwerte anzeigenden Indikatoren.

30 11. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit integrierten, mikroverkapselten Sauerstoff-Speicherdepots.

12. Flexible, atmungsaktive Polymerfolie nach Anspruch 10 oder 11 mit integrierten Aktoren, die in Regelkreisen mit vorhandenen Sensoren und Speicherdepots zusammenwirken.

5

13. Verfahren zur Herstellung einer flexiblen, atmungsaktiven Polymerfolie mit einer räumlich geordneten Struktur aus von den Gasaustausch durch die Polymerfolie ermöglichenden kapillaren Poren wählbaren Kapillardurchmessers mit trichterförmigen Erweiterungen in zumindest einer Oberfläche der  
10 Polymerfolie und mit einem zumindest im Bereich der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren aufgetragenen Verbundschichtenaufbau aus zumindest einem transparenten, die Polymerfolie schützenden Bindemittelfilm aus chemisch inerten, anorganischen Nanopartikeln und  
15 zumindest einem auf dem Bindemittelfilm haftenden Auskleidungsfilm aus unter kurzwelliger Licht-Bestrahlung photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikeln, die antibakteriell und selbstreinigend wirksam sind, wobei deren Wirksamkeit durch die Wahl des Öffnungswinkels der trichterförmigen Erweiterungen der kapillaren Poren einstellbar ist, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit den unter Rein-  
20 raumbedingungen zyklisch wiederholbaren Verfahrensschritten :

**Dip-Coating-Schritt I** : flächige Benetzung zumindest einer Oberfläche der porösen Polymerfolie mit einer wassergestützten Dispersion aus chemisch inerten, anorganischen Nanopartikeln in kolloidaler Lösung zur Bildung des  
25 Bindemittelfilms bei Normaldruck unter Luftatmosphäre und Raumtemperatur

**Sol-Gel-Schritt I** : moderate thermische Behandlung des gebildeten Bindemittelfilms in einem die Polymerfolie nicht beeinträchtigenden Temperaturbereich zur Kondensation der Lösung

**Spülschritt I** : mehrmaliges Spülen des verfestigten Bindemittelfilms mit  
30 destilliertem Wasser zur Entfernung von ungebundenen Nanopartikeln

**Dip-Coating-Schritt II** : flächige Benetzung der mit dem Bindemittelfilm beschichteten Oberfläche der porösen Polymerfolie mit einer wassergestützten

Dispersion aus photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikeln in kolloidaler Lösung zur Bildung des Auskleidungsfilms bei Normaldruck unter Luftatmosphäre und Raumtemperatur

**Sol-Gel-Schritt II** : moderate thermische Behandlung des gebildeten Auskleidungsfilms in einem die Polymerfolie nicht beeinträchtigenden Temperaturbereich zur Kondensation der Lösung

**Spülschritt II** : mehrmaliges Spülen des verfestigten Auskleidungsfilms mit destilliertem Wasser zur Entfernung von ungebundenen Nanopartikeln.

10 **14.** Verfahren nach Anspruch 13 mit einer Behandlung beider Oberflächen der eingesetzten Polymerfolie.

**15.** Verfahren nach Anspruch 13 oder 14 mit einer Lösung der photokatalytisch aktive, hydrophile, untoxische Metalloxid-Nanopartikel in Pulverform in einer Kolloidaldispersion mit den chemisch inerten, anorganischen Nanopartikeln

**16.** Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15 mit einer porösen Polymerfolie aus Polyethylenteraphtalat PET, Polyimid PI oder Polyamid PA, Siliziumdioxidpulver als chemisch inerte, anorganische Nanopartikel und Titandioxidpulver als photokatalytisch aktive, hydrophile, untoxische Metalloxid-Nanopartikel.

**17.** Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16 mit einer kontrollierten Modifizierung der photokatalytisch aktiven, hydrophilen, untoxischen Metalloxid-Nanopartikel durch ausreichend dauerhaftes Beschichten mit einer Quellschicht, insbesondere auf Basis eines Aminoalkylsilans.

**18.** Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17 mit einem dem Dip-Coating-Schritt I vorgelagerten oder dazu alternativen Verfahrensschritt zur Aufbringung einer Silberschicht auf die Polymerfolie.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18 mit einem integrierten oder dem vorgelagerten oder alternativen Verfahrensschritt zur Aufbringung der Silberschicht auf die Polymerfolie vorgelagerten Verfahrensschritt zur Aufbringung weiterer funktionaler Schichten oder Teilen davon aus Nanopartikeln.
20. Verfahren nach Anspruch 19 mit einem vorgelagerten Verfahrensschritt zur Aufbringung einer Schicht mit Ankerfunktion, wobei die verwendeten Nanopartikel insbesondere aus Kalzium- Hydroxy-Apatit bestehen.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20 mit einem integrierten untoxischen Farbzusatz zur Einfärbung des Verbundschichtaufbaus.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21 mit einem vorbereitenden Verfahrensschritt zur Erzeugung der kapillaren Poren in der Polymerfolie durch eine hochenergetische Bestrahlung mit Spaltfragmenten oder Ionen zur Erzeugung von chemisch modifizierten Spuren und anschließender nanotechnologischer Oberflächenbehandlung durch Anätzen der bestrahlten Polymerfolie, wobei durch Variation des Verhältnisses von Spurenätzrate zu Polymerätzrate kapillare Poren mit trichterförmigen Erweiterungen unterschiedlicher Öffnungswinkel herstellbar sind.

1/5

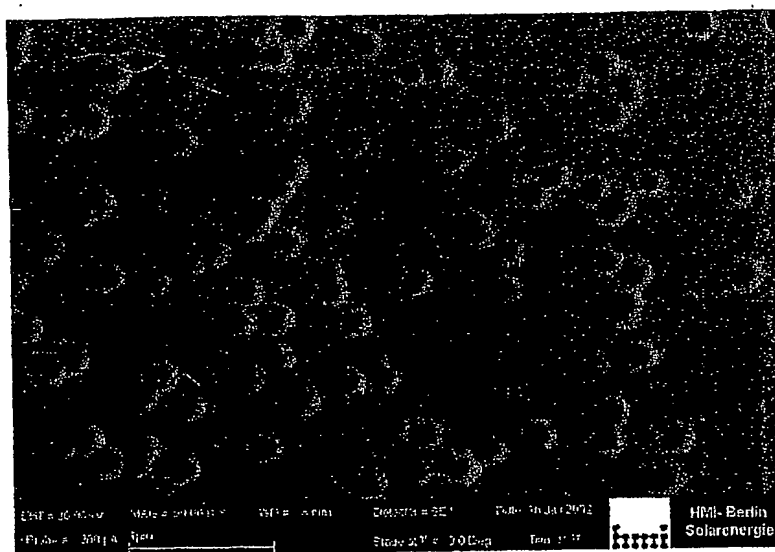


Fig.1

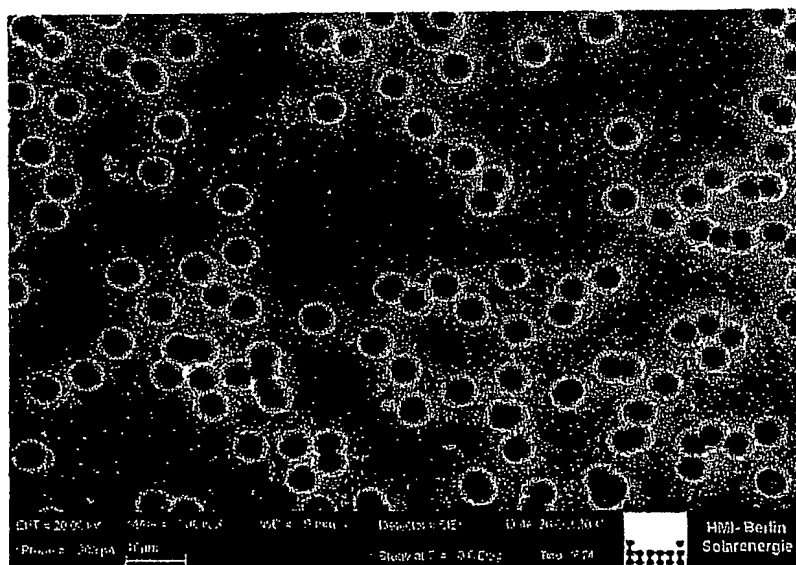


Fig.2

2/5

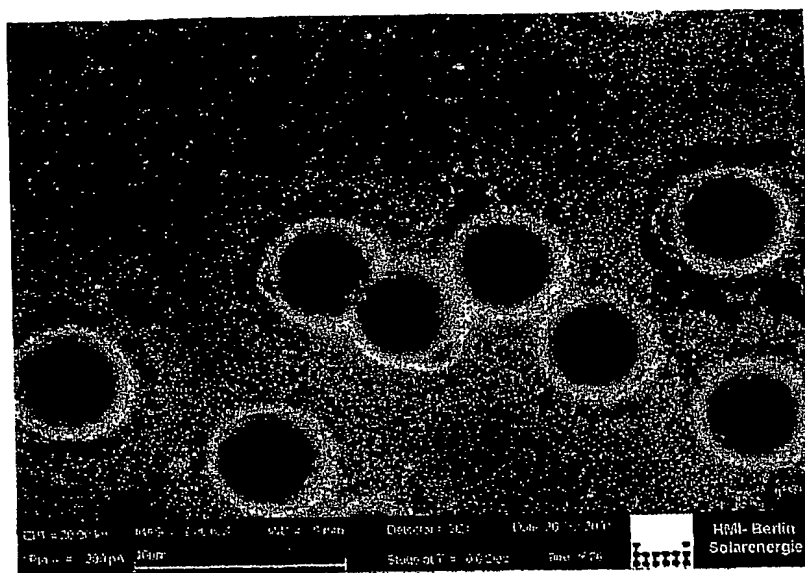


Fig.3

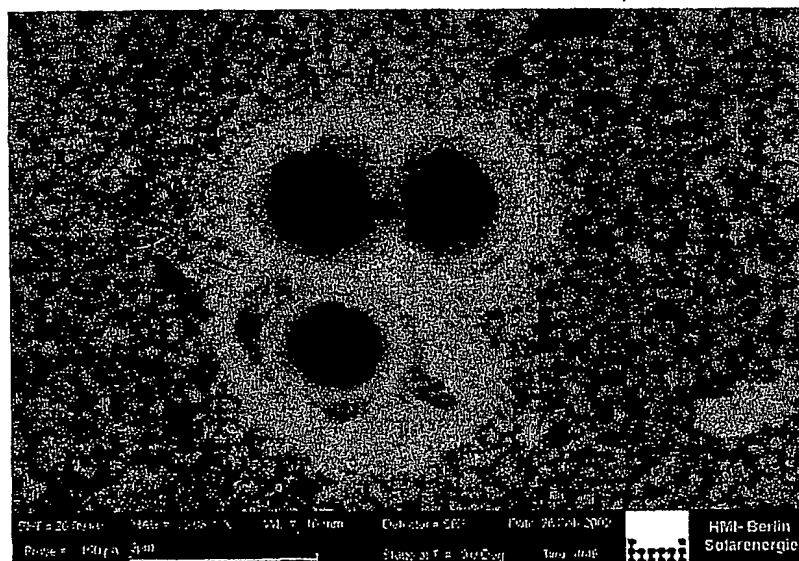


Fig.4

3/5

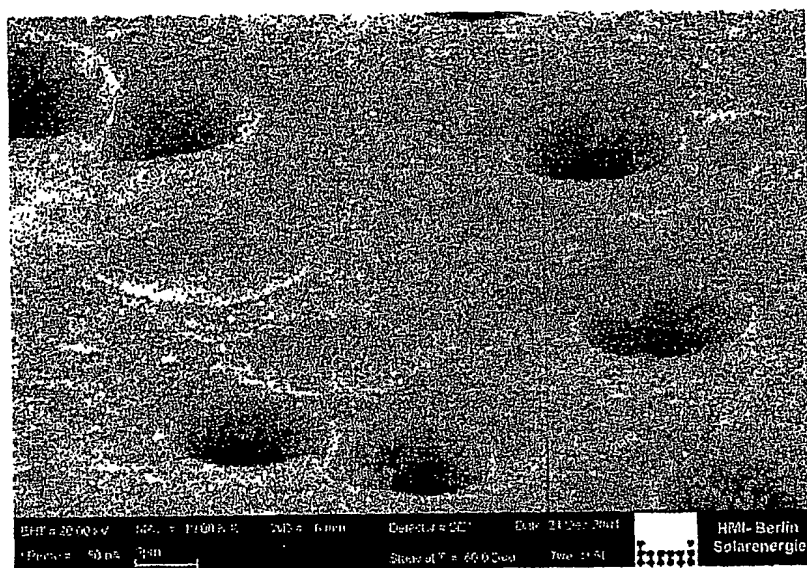


Fig.5

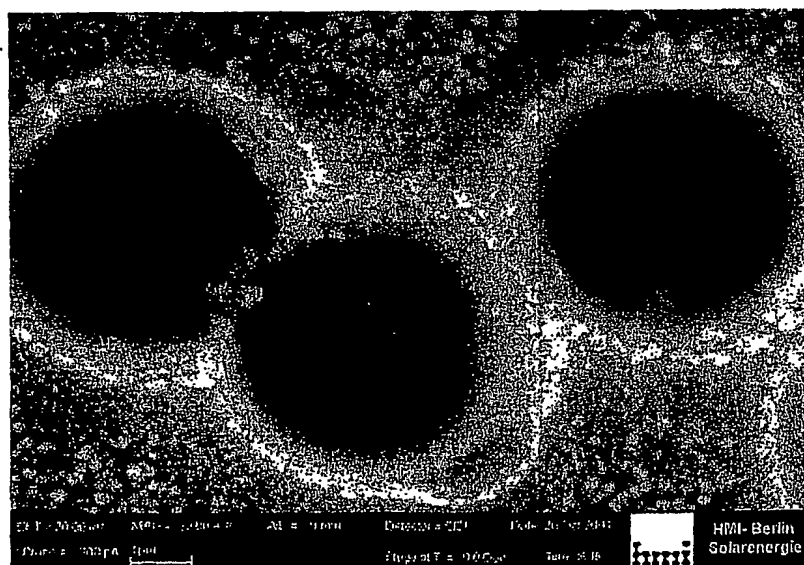
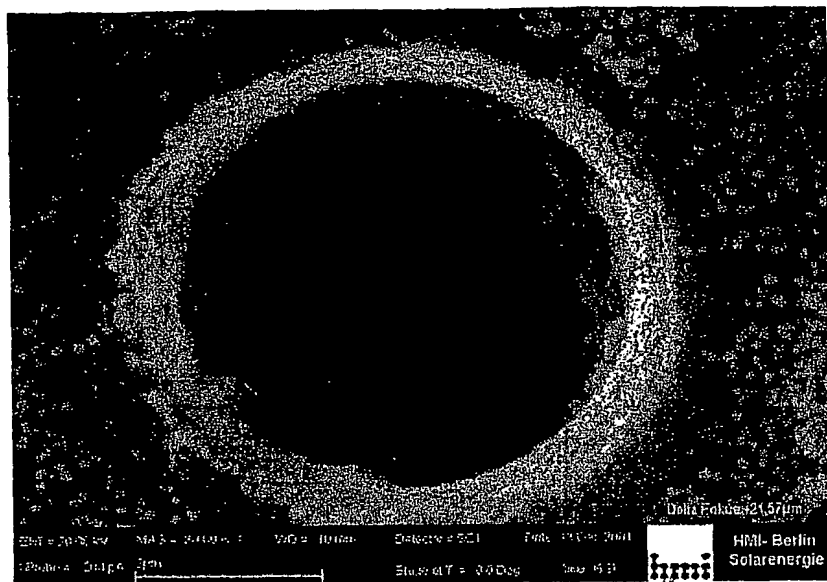
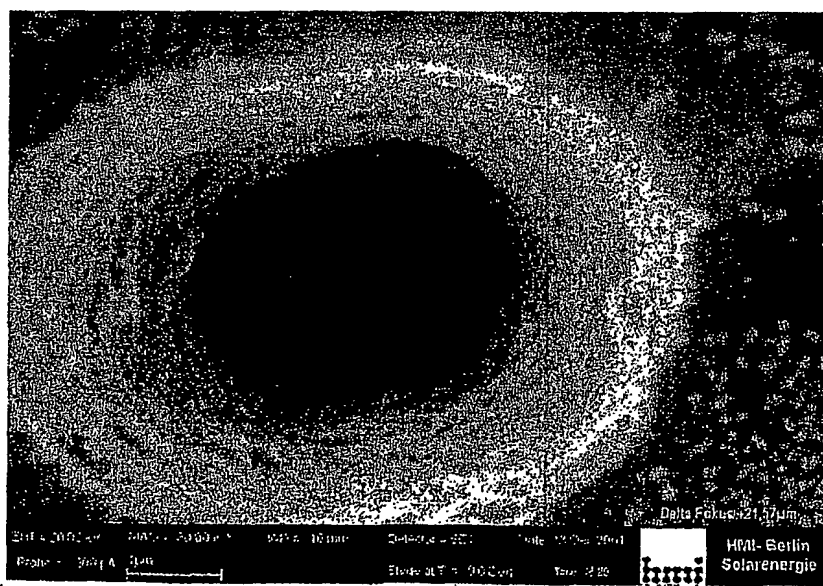


Fig.6

4/5



**Fig.7**



**Fig.8**

5/5

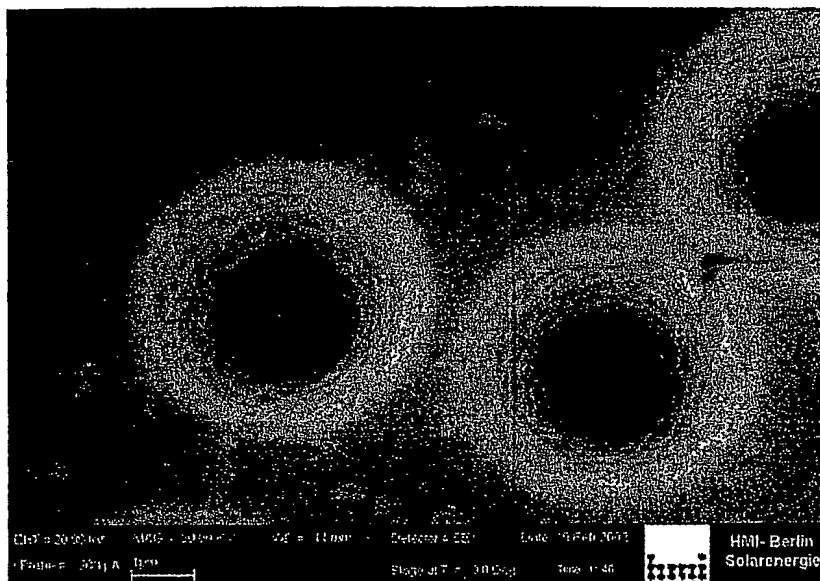


Fig.9

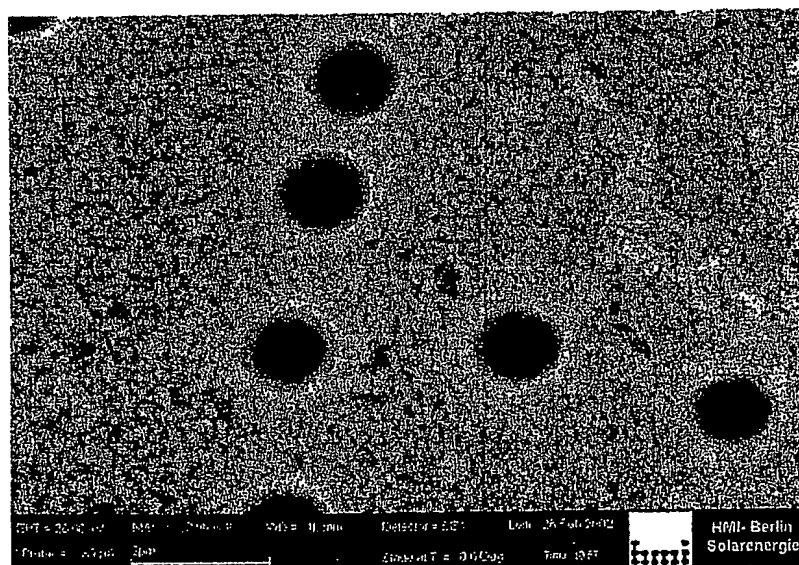


Fig.10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**